

# 群馬県赤城火山産の二種類の大隅石について

吉 川 和 男・有 馬 真

## Two kinds of osumilites from Akagi volcano, Gunma, Japan

Kazuo YOSHIKAWA and Makoto ARIMA

## 群馬県赤城火山産の二種類の大隅石について

吉 川 和 男

群馬大学教育学部地学教室

有 馬 真

横浜国立大学大学院環境情報研究院

自然環境・情報部門

(2008年10月1日受理)

## Two kinds of osumilites from Akagi volcano, Gunma, Japan

Kazuo YOSHIKAWA

Department of Earth Science, Faculty of Education, Gunma University

Maebashi, Gunma, 371-8510, Japan

Makoto ARIMA

Geological Institute, Environment and Information Sciences,

Yokohama National University, Yokohama, Kanagawa, 240-0067, Japan

(Accepted on October, 1st, 2008)

### Abstract

Akagi mountain is a Quaternary volcano which locates in Gunma Prefecture, Central Japan. Two kinds of osumilite-(Mg) were found from Kono volcano which is one of the central corns of Akagi volcano. These osumilites are different in color. One is blue and another is brown. Both osumilites occur closely in holocrystalline groundmass of the same rock, hypersthene-hornblende dacite in which plagioclase, hypersthene, opacitized hornblende and opaque minerals are found as phenocryst. Opaque minerals are very characteristic. We found 7 types of opaque minerals in the same polished thin section: magnetite, magnetite including some tiny pyrites, magnetite partly altered to hematite, hematite including magnetite with the lamellas of ilmenite, hematite with a trace amount of pseudobrookite?, pseudobrookite with a trace amount of hematite, and pyrite.

The blue osumilites are usually anhedral and sometimes are hexagonal prismatic crystals less than 0.2mm. The average of five chemical compositions by means of EPMA is  $(K_{0.71}Na_{0.05}Ca_{0.01})_{0.77}(Mg_{1.27}Fe^{2+}_{0.73}Mn_{0.09}Fe^{2+}_{0.12}Ti_{0.01}Al_{2.78})_{5.00}(Si_{10.32}Al_{1.68})_{12.00}O_{30.00}$ . The unit-cell dimensions are  $a=10.110(2)\text{\AA}$ ,  $c=14.330(4)\text{\AA}$ ,  $V=1268.3(7)\text{\AA}^3$ .

Most of the brown osumilites are euhedral or subhedral crystals. The color in a crystal is uneven and changes in various shades of greenish blue to brown. The brown osumilite shows straight extinction, and higher birefringence than that of blue one. The average of seven chemical compositions is  $(K_{0.43}Na_{0.04}Ca_{0.01})_{0.48}(Mg_{1.16}Fe^{2+}_{0.54}Mn_{0.11}Fe^{2+}_{0.43}Ti_{0.01}Al_{2.75})_{5.00}(Si_{10.32}Al_{1.68})_{12.00}O_{30.00}$ . The unit-cell dimensions are

$a=10.081(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.316(3)\text{\AA}$ ,  $V=1259.9(4)\text{\AA}^3$ .

The chemical compositions of brown osumilites vary at every point in a crystal. They have lower  $\text{Mg}^{2+}$  and K contents than those of blue ones. Total atomic numbers of C site in p. f. u. are extremely low such as 0.22 to 0.56, and high  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$  (0.07 to 0.70), compared with those of blue osumilites (0.75 to 0.79, 0.00 to 0.24, respectively). It means that more than about 50% of the C sites in brown osumilite are vacant. The exchange of  $\text{R}^{2+}$  in M site by  $\text{R}^{3+}$  may compensate the deficiency of valencies in C site.

The findings of pseudobrookite and hematite after magnetite show apparently that the rock was highly oxidized. The observation by optical microscope and the differences in chemical composition between both osumilites suggest that the brown osumilite might be formed from blue osumilite, by the result of oxidation under high temperature.

## I. はじめに

大隅石は Miyashiro (1953, 1956) により鹿児島県桜島南垂水町咲花平の流紋岩中に初めて発見されたミラライト族 (milarite group) の鉱物である。ミラライト族の鉱物の一般化学式は  $\text{X}^{\text{II}}[\text{C}]^{\text{VI}}[\text{M}]_2^{\text{IV}}[\text{T}2]_3^{\text{IV}}[\text{T}1]_{12}\text{O}_{30}$  で表され (Ito et al., 1952)、大隅石のそれは (K, Na) (Mg, Fe)<sub>2</sub> (Al, Fe)<sub>3</sub> (Si, Al)<sub>12</sub> O<sub>30</sub> である。Fe/Mg > 1 を大隅石、Fe/Mg < 1 を苦土大隅石 (Osumilite-(Mg)) とよぶ。

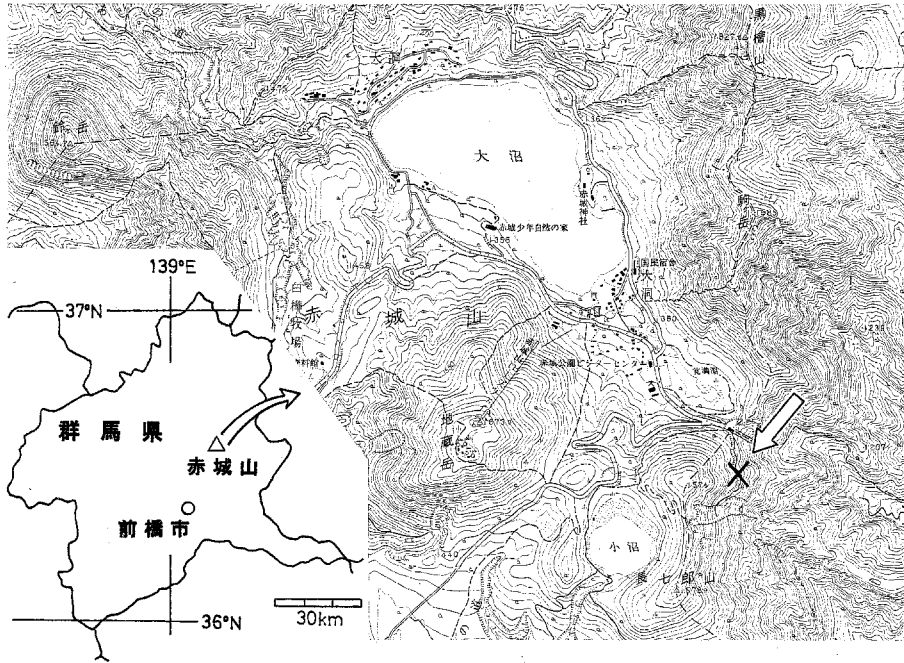
大隅石は酸性火山岩の石基部や空隙中に産出する場合と接触変成岩やグラニュライトなどの変成岩中に産出する場合とが報告されている。近年、超高压変成岩研究に関連して、変成岩中の大隅石の研究報告は多いが、火山岩中からの大隅石についての報告は多くない。日本における産出は火山岩および火山噴出物中からのものがほとんどである〔鹿児島県桜島 (Miyashiro, 1953; Olsen and Bunch, 1970)、鹿児島県入来 (Miyachi and Miyachi, 1978)、鹿児島県隼人町 (小林, 1978)、大分県万年山 (青木, 1954; 横溝・宮地, 1978; 松本・他, 1994)、群馬県赤城山 (古賀, 1981; 吉川・有馬, 1990)、群馬県中之条町 (吉川・大場, 1999)、東京都神津島 (奥村, 1977; 松原・他, 1995)、新潟県出雲崎および小国町 (Kurokawa et al., 1990)、北海道利尻島 (小林, 1978)〕。接触変成作用によるものとしては香川県雨瀧山安山岩中の泥質捕獲岩中からの産出報告 (Komatsu and Fukumoto, 1996) がある程度である。

赤城火山からの大隅石の産出は古賀 (1981) によ

り初めてその産状と化学組成が報告されたが、X 線回折法による検討はなされていなかった。その後、吉川・有馬 (1990) は同種岩石を再検討した結果、古賀 (1981) により報告された青色大隅石に加え褐色を呈する大隅石を見出し、それらの化学分析値、粉末 X 線回折パターンおよび格子定数について報告した。今回、同種試料について、その産状(特に、不透明鉱物)の検討、格子定数の再検討に結晶化学的考察も加え、赤城火山産大隅石の特徴についてまとめた。本報告ではその結果を報告する。

## II. 研究試料および研究方法

本研究の大隅石は赤城山小沼 (コノ) 火山長七郎山熔岩中に産出する。しかし、その産出場所は極めて限られ、長七郎山山頂の北方に位置する大崩壊部 (赤ナギ) 付近の林道の切通し部からのみ発見される (第 1 図)。守屋 (1968) によると、小沼火山は二度にわたり熔岩を流出し、その後、山頂に爆裂火口を作ったとされる。二度の熔岩はいずれも下部は青灰色を呈し、上部は赤褐色を呈している。このうち、大隅石は、守屋 (1968) による“赤紫色熔岩” (紫蘇輝石-角閃石デイサイト) 中に産出する。大隅石含有岩石の外観は赤褐色を呈するが、内部は青灰色部と赤褐色部とが縞状に入り混じった堅硬緻密な岩石である (第 2 図<a>)。この岩石は、野外の産状等から、守屋 (1968) による第 1 回目の流出熔岩の上部に属する岩石の可能性が高い。この岩石中に青色大隅石と褐色大隅石との 2 種類の大隅石を見出した。



第1図 赤城火山産大隅石採取場所  
(国土地理院発行2万5千分の1地形図「赤城山」より)

採集試料は、まず、双眼実体顕微鏡で外観の観察を行った後、研磨薄片を作成し、偏光顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザー (EPMA) による化学分析を行った。

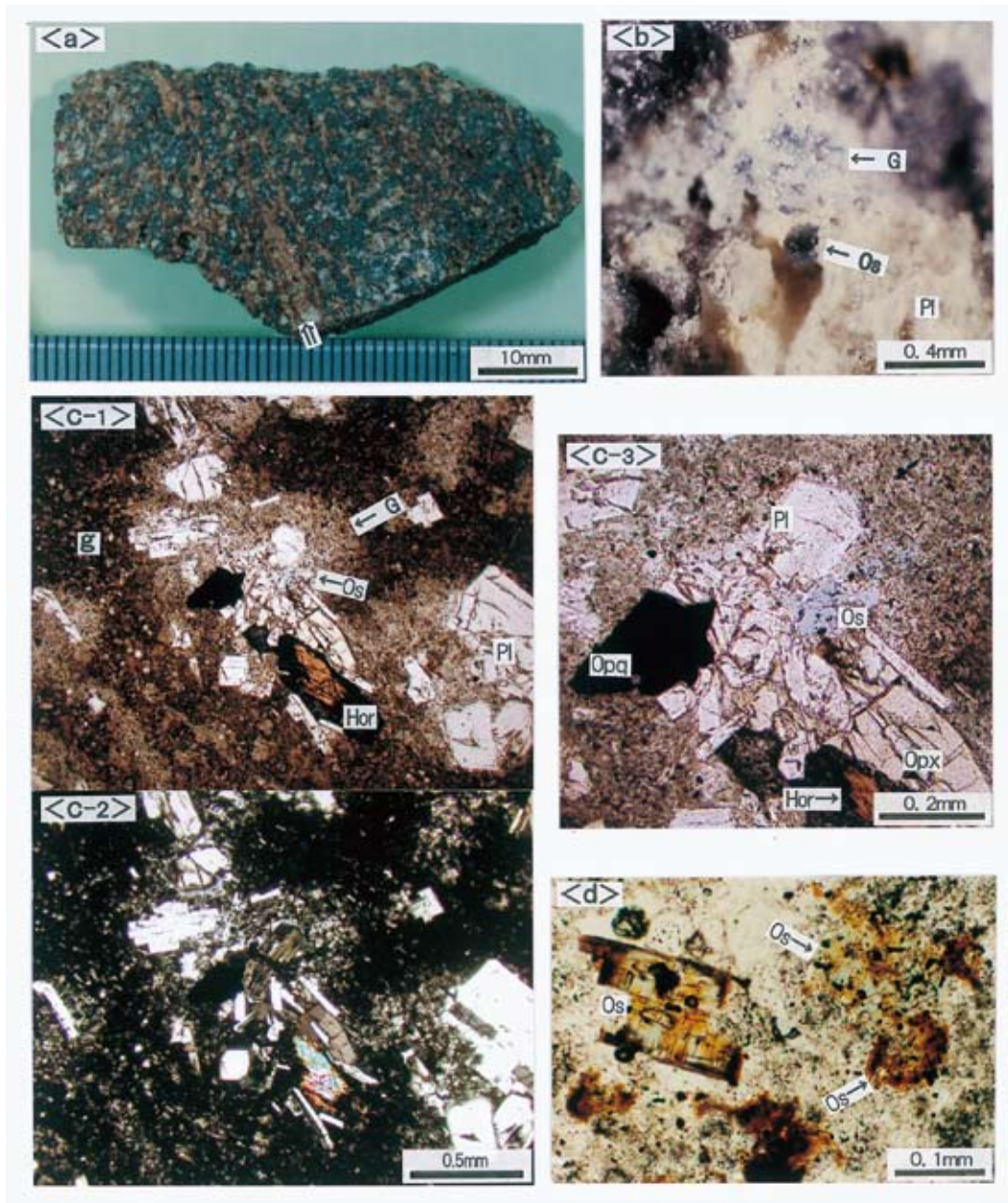
鉱物同定のための粉末X線回折パターンの測定にはガンドルフィカメラ ( $r=28.7\text{mm}$ ) を用い、 $\text{CuK}\alpha$  (Ni) 線または  $\text{FeK}\alpha$  (Mn) 線にて行った。本産地の2種類の大隅石の格子定数は、両者とも微小かつ微量であるため、ガンドルフィカメラによる粉末X線回折パターンをもとに、フィルムの伸縮等に起因する回折角の補正を行った後、計算により求めた。角閃石および斜方輝石の格子定数の測定にはギニエカメラ (Philips Guinier-Hägg camera XDC-1000) を使用し、石英製モノクロメータで単色化された  $\text{CuK}\alpha_1$  線を用いて得られた粉末X線回折パターンをもとに格子定数を求めた。この際、内部標準物質として混入したSiにより回折角の補正を行った。格子定数の計算は三浦 (2003) による格子定数計算プログラムを用いた。

鉱物の化学分析はEPMA (JEOL 733) を用い、加

速電圧 15kV、試料電流 110nA、ビーム径  $3\mu\text{m}$  の分析条件で行った。青色大隅石5点、褐色大隅石7点において化学分析を行った。大隅石の分析値中の  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  値は、まずT1サイトが12.00となるように、Siの不足分をAlで補った後にT2+Mサイトの原子数が5.00に最も近くなるように計算して求めた。

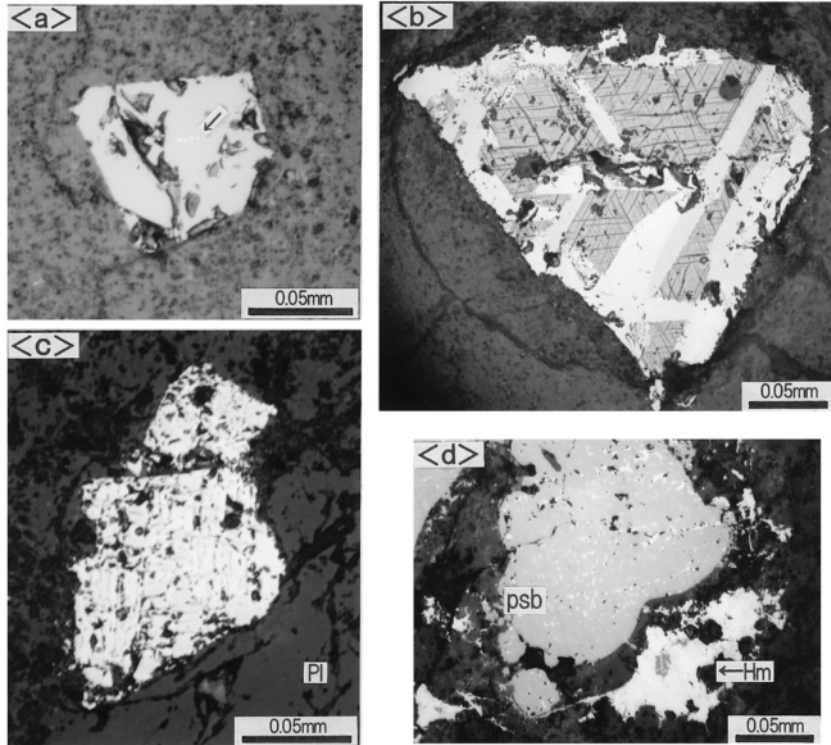
### III. 大隅石含有岩石の記載

大隅石含有岩石の表面は赤褐色を呈していることが多いが、内部は青灰色部と赤褐色部とが縞状に入り混じる堅硬緻密な岩石である (第2図<a>)。斑晶として斜長石、赤褐色角閃石、斜方輝石 (紫蘇輝石) および不透明鉱物を有する紫蘇輝石-角閃石ダイサイトである。鏡下でも青灰色石基と赤褐色石基とが縞状をなし、ともに流理構造が見られる。石基部は、色にかかわらず、ガラス質を主とする微細緻密な部分とそれよりもやや粗粒な完晶質部とが認められる。後者の完晶質部は斜長石、角閃石、斜方輝石等



第2図 赤城火山産大隅石の産状

〈a〉大隅石含有紫蘇輝石-角閃石デイサイト、青灰色部と赤褐色部(⇒)とが縞状構造をなす。〈b〉青色大隅石(Os)の産状、六角柱状自形大隅石(中央Os)と青色大隅石が点在する完晶質石基部(G)。〈c〉大隅石含有デイサイトの偏光顕微鏡写真：〈c-1〉斑晶周囲の大隅石を含む完晶質石基部(G)と縞状構造をなす緻密ガラス質石基部(g)(単ニコル、Pl=斜長石、Hor=角閃石)；〈c-2〉(直交ニコル)；〈c-3〉c-1中央部の拡大、斜長石(Pl)の割れ目から周囲に大隅石が形成、不透明鉱物(Opq)、斜方輝石(Opx)、角閃石(Hor)(オパサイト化)(単ニコル)；〈d〉褐色大隅石(Os)、結晶周縁部等より褐色に変質(単ニコル)。



第3図 大隅石含有ダイサイト中の各種不透明鉱物

〈a〉 石基中の磁鉄鉱に包有された微細黄鉄鉱粒 (中央矢印)。〈b〉 石基中の磁鉄鉱 (暗灰色部、チタン鉄鉱の離溶ラメラをもつ) の赤鉄鉱化 (灰白色部)。〈c〉 赤鉄鉱化された不透明鉱物、内部に離溶組織が見られる (擬板チタン石?) (Pl=斜長石斑晶)。〈d〉 擬板チタン石 (psb) : 内部に微細な赤鉄鉱を包有、すぐ近くに残存磁鉄鉱を含む赤鉄鉱 (Hm) が存在。

の斑晶周辺に見られ、全体として淡青灰色を呈するものと淡褐色を呈するものとがある。この粗粒な完晶質部に大隅石は形成されている (第2図〈b〉〈c〉)。粗粒石基部にはシリカ鉱物 (石英およびトリディマイト) も存在する。また、稀に微小な無色の自形燐灰石も見られる。以下に斑晶鉱物の特徴をまとめる。

**斜長石：** 自形を示し、一部破碎されたものも見られる。0.5 から 1.0mm のものが多いが、1.5mm 程度のものも見られる。累帯構造、双晶が顕著である。斑晶3粒の中心部における化学分析結果では、Ab成分が27%、36%、43%を示し、また、斑晶周縁部では46%を示している。石基中の斜長石のそれは60%であった。

**角閃石：** 赤褐色から黄褐色を呈する酸化角閃石

で、さまざまな程度にオパサイト化されている。結晶中心部において1点のみ化学分析を行った。その組成を無水表記で示すと、 $(K_{0.03}Na_{0.43}Ca_{1.79})_{2.25}(Mg_{3.25}Fe_{1.54}Mn_{0.05}Ti_{0.14}Al_{0.31})_{5.29}(Al_{1.18}Si_{6.82})_{8.00}O_{23.00}$  である。また、格子定数は  $a=9.750(2)\text{\AA}$ 、 $b=18.059(1)\text{\AA}$ 、 $c=5.2903(4)\text{\AA}$ 、 $\beta=104.85(1)^\circ$  であり、単位格子体積  $V=900.4(2)\text{\AA}^3$  である。

**斜方輝石：** 多くは淡黄褐色自形結晶として産し、弱い多色性が見られる。しかし、一部の斜方輝石は結晶周縁部より変質を被り、暗褐色化しつつあるものも見られる。このような斜方輝石はやや高い干渉色を示し、わずかに斜消光するものや波動消光するものもある。変質をほとんど受けていないと思われる2結晶中心部の化学組成は、 $(Ca_{0.02}Mg_{1.28}Fe_{0.62})$



$\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.02})_{1.98}(\text{Si}_{2.00})_{2.00}\text{O}_{6.00}$ 、 $(\text{Ca}_{0.02}\text{Mg}_{1.33}\text{Fe}_{0.62}\text{Mn}_{0.04})_{2.01}(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})_{2.00}\text{O}_{6.00}$  である。また、格子定数は  $a=18.303(1)\text{\AA}$ 、 $b=8.887(1)\text{\AA}$ 、 $c=5.2122(3)\text{\AA}$  であり、 $V=847.8(1)\text{\AA}^3$  である。

**不透明鉱物：**反射偏光顕微鏡観察によると、本岩石中には7タイプの不透明鉱物が認められる(第3図)。**①磁鉄鉱**単独のもの。**②磁鉄鉱**中に円形～楕円形の**黄鉄鉱**様鉱物(0.01mm以下)を包有するもの(第3図<a>)。**③磁鉄鉱**と**赤鉄鉱**からなるもの：磁鉄鉱の周縁部等より赤鉄鉱化してきているもの。**④磁鉄鉱・チタン鉄鉱・赤鉄鉱**からなるもの：磁鉄鉱の周縁部等より赤鉄鉱化がすすんだもので、磁鉄鉱中にチタン鉄鉱の離溶ラメラがみられるもの(第3図<b>)。**⑤赤鉄鉱**を主とし擬板チタン石(pseudobrookite)(?)を伴うもの：ほぼ赤鉄鉱からなるが、内部に暗紫灰色ラメラが認められるもので、この不透明鉱物全体が本来チタン鉄鉱の離溶ラメラを持つ磁鉄鉱であり、その磁鉄鉱部が全て赤鉄鉱に変化したものとする、チタン鉄鉱も擬板チタン石に変化している可能性が高い(第3図<c>)。**⑥擬板チタン石**を主とし、少量の赤鉄鉱を伴うもの(第3図<d>)。**⑦黄鉄鉱**様鉱物単独のもの：0.1mm以下のものが斜方輝石中に単独で包有されていることがある。**①、④**が量的には多く、**⑥、⑦**は稀である。同一岩石におけるこのように多様な不透明鉱物の存在は単一マグマからの同一時期での形成やマグマ流出後の単純な変質作用等では説明が困難である。

#### IV. 赤城火山産の大隅石について

**大隅石の産状：**本産地の大隅石は、赤城火山の中央火口丘形成期に活動した小沼火山が流出した熔岩中にのみ見出される。小沼火山は熔岩を2回流出し、それぞれの熔岩の表層部は酸化により赤褐色を呈している。その後の降下火砕岩がこれらの熔岩を覆っている(守屋, 1968)。大隅石はこれまでのところ1地点のみで見出されているだけであるが、発見地点の標高等を勘案すると、第1回目熔岩上部の赤褐色化した部分の一部にのみ形成されている可能性が高い。

本産地の大隅石は、最大でも0.2mmを超えず、0.1mm以下のものが多い。双眼実体顕微鏡により、青色を呈するものと赤褐色の外観を有するものとの2種類が確認される。多くはやや粗粒な石基部に微小な粒状結晶として斑点状に散在するが、ときに、六角短柱状結晶が認められることがある(第2図<b>)。

青色、褐色の両者とも斑晶周辺部のやや粗粒な完晶質石基中にのみ形成されており(第2図<b> <c>)、淡青灰色粗粒な石基部中の大隅石は青色を呈し、半自形から他形を示すのに対し、淡褐色粗粒な石基部中には青色他形ないし半自形のものとの部分的に褐色に変色した自形性の強いものが見られる。わずか1mmほどの領域の完晶質石基中に両者がともに認められることもある。青色大隅石は淡青色から青色の多色性を示し、干渉色は低い。石基中に不規則な形状で産出するほか、稀に自形結晶としても見られる。斜長石斑晶と接して形成していることも多い。また、斜長石斑晶の割れ目の中にまで大隅石結晶が入り込んでいることもある(第2図<c>)。他方、褐色大隅石は、半自形ないし自形を示す場合が多く、結晶表面は赤褐色を呈するが、内部は黄緑青色部、褐緑色部、黄褐色部等の色むらが見られ、結晶周縁部および柱面に平行および垂直な方向に筋状に変色(褐色化)が進行している(第2図<d>)。また、多色性も顕著であり、直消光ではあるが、高い干渉色を示す。褐色大隅石が形成されている粗粒石基部に囲まれた角閃石はいずれもオパサイト化の見られる褐色～赤褐色角閃石であり、また、斜方輝石も結晶周縁部より褐色化し始めていることが多い。他方、オパサイト化を被った角閃石周辺の完晶質石基部中に変質がまったく認められない青色大隅石がみられることもある。いずれにしても、偏光顕微鏡観察の結果は、褐色大隅石が青色大隅石の変質により形成されていくことを示す。

**大隅石の格子定数：**本産地の青色、褐色の2種類の大隅石について、それぞれ24本の回折線を用いて格子定数を求めた。その結果、青色大隅石の格子定数は  $a=10.110(2)\text{\AA}$ 、 $c=14.330(4)\text{\AA}$  であり、 $V=1268.3(7)\text{\AA}^3$  であった。また、褐色大隅石のそれは

第1表 赤城火山産大隅石の化学組成

	大隅石 (青色)						大隅石 (褐色)								大隅石 (青色) **
	①	②	④	⑤	⑥	Av.	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	Av.	
SiO <sub>2</sub>	62.13	61.26	61.77	61.07	61.54	61.55	62.68	60.64	61.47	60.36	63.04	62.45	62.47	61.87	61.06 (0.62)
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.03	0.02	0.03	0.06	0.05	0.09	0.04	0.12	0.06	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04 (0.03)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.49	22.83	22.38	22.67	22.58	22.59	22.69	22.89	22.51	22.55	22.48	22.68	22.07	22.55	22.47 (0.36)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.00	0.02	0.02	0.04	0.03	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.81	1.76	0.29	1.25	0.00	0.95	4.93	6.23	2.32	4.84	3.74	1.85	0.45	3.39	
FeO*	5.50	4.83	5.64	4.94	5.55	5.17	2.63	2.48	4.34	3.13	3.18	4.76	5.92	3.85	6.77 (0.36)
MnO	0.69	0.66	0.61	0.76	0.63	0.67	0.70	0.89	0.76	0.83	0.78	0.76	0.86	0.80	0.48 (0.12)
MgO	5.07	5.09	5.03	5.06	5.05	5.06	4.61	4.71	4.63	4.62	5.17	4.57	4.45	4.68	4.71 (0.23)
CaO	0.07	0.03	0.05	0.10	0.04	0.06	0.08	0.10	0.05	0.02	0.05	0.05	0.02	0.05	0.03 (0.01)
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.11	0.21	0.23	0.10	0.15	0.06	0.17	0.13	0.09	0.06	0.13	0.16	0.11	0.04 (0.01)
K <sub>2</sub> O	3.31	3.49	3.11	3.17	3.43	3.30	0.91	2.32	2.17	2.33	2.01	2.05	2.38	2.02	2.93 (0.07)
Total	100.27	100.09	99.11	99.28	98.98	99.55	99.38	100.51	98.56	98.83	100.57	99.35	98.85	99.41	98.52 (0.64)
atomic proportions, on the basis of 30 oxygens															
T1 Si	10.35	10.24	10.38	10.27	10.37	10.32	10.36	10.08	10.34	10.18	10.36	10.40	10.50	10.32	10.31
Al	1.65	1.76	1.62	1.73	1.63	1.68	1.64	1.92	1.66	1.82	1.64	1.60	1.50	1.68	1.69
T2 Al	2.76	2.74	2.82	2.77	2.85	2.78	2.78	2.57	2.80	2.66	2.72	2.86	2.87	2.75	2.78
Cr <sup>3+</sup>								0.01	0.01				0.01		
Fe <sup>3+</sup> *	0.10	0.22	0.04	0.16	0.00	0.12	0.61	0.78	0.29	0.61	0.46	0.23	0.06	0.43	0.25
M Fe <sup>2+</sup> *	0.77	0.68	0.79	0.69	0.78	0.73	0.36	0.34	0.61	0.44	0.44	0.66	0.83	0.54	0.70
Ti	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
Mn	0.10	0.09	0.09	0.11	0.09	0.09	0.10	0.13	0.11	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.07
Mg	1.26	1.27	1.26	1.27	1.27	1.27	1.14	1.17	1.16	1.16	1.27	1.14	1.11	1.16	1.19
C Ca	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
Na	0.04	0.04	0.07	0.08	0.03	0.05	0.02	0.05	0.04	0.03	0.02	0.04	0.05	0.04	0.01
K	0.70	0.74	0.67	0.68	0.74	0.71	0.19	0.49	0.47	0.50	0.42	0.44	0.51	0.43	0.63
Total	17.75	17.79	17.75	17.78	17.78	17.77	17.22	17.57	17.52	17.53	17.46	17.49	17.56	17.48	17.65

\* Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>は全 Fe より計算により求めたもの。 \*\* 古賀 (1981) による青色大隅石の4分析値の平均、( ) 内は標準偏差値、原子数比は平均組成をもとに再計算した値。

$a=10.081(1)\text{\AA}$ 、 $c=14.316(3)\text{\AA}$ であり、 $V=1259.9(4)\text{\AA}^3$ であった。これより、褐色大隅石は青色大隅石よりも小さな単位格子体積を持つことがわかる。参考までに、Olsen and Bunch (1970) は鹿児島県桜島産大隅石の格子定数として  $a=10.155(1)\text{\AA}$ 、 $c=14.284(4)\text{\AA}$ を報告している (これより求めると  $V=1275.7\text{\AA}^3$  となる)。

**大隅石の化学組成：**EPMA による化学分析結果を第1表に示す。いずれの分析値も  $\text{Mg} > \text{Fe}$  であり、本産地の大隅石は苦土大隅石である。青色、褐色大隅石とも分析点による組成の変動がみられるが、青色のものの5分析点の平均組成は  $(\text{K}_{0.71}\text{Na}_{0.05}\text{Ca}_{0.01})_{0.77}(\text{Mg}_{1.27}\text{Fe}^{2+}_{0.73}\text{Mn}_{0.09}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{2.78})_{5.00}(\text{Si}_{10.32}\text{Al}_{1.68})_{12.00}\text{O}_{30.00}$  であり、また、褐色のものの7分析点の平均組成は  $(\text{K}_{0.43}\text{Na}_{0.04}\text{Ca}_{0.01})_{0.48}(\text{Mg}_{1.16}\text{Fe}^{2+}_{0.54}\text{Mn}_{0.11}\text{Fe}^{3+}_{0.43}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{2.75})_{5.00}(\text{Si}_{10.32}\text{Al}_{1.68})_{12.00}\text{O}_{30.00}$  であった。結晶内における化学組成の変動幅は褐色大隅石で大きい。褐色大隅石の組成は分析点によっては青色大隅石の組成に近い

ものも認められる。全 Fe 量は褐色大隅石のほうが多く、逆に  $\text{Mg}$ 、 $\text{K}$  量は青色大隅石のほうが多い。

大隅石はミラライト族の鉱物であり、その一般化学式は  $\text{X}^{\text{II}}[\text{C}]^{\text{VI}}[\text{M}]_2^{\text{IV}}[\text{T2}]_3^{\text{IV}}[\text{T1}]_{12}\text{O}_{30}$  で表される (Ito et al., 1952)。大隅石構成元素のうちとくに  $\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Mg}$  が M サイトに加えて T2 サイトをも占有できるか否かについては議論がある (Goldman and Rossman, 1978; Hesse and Seifert, 1982; Armbruster and Oberhänsli, 1988; など)。本産地の大隅石の構成原子数比の総数は理想的な 18.00 より小さく、これは C サイトを占有する  $\text{K}+\text{Na}+\text{Ca}$  が 0.22~0.79 と著しく小さいことによる。本研究では、上記一般化学式を基に  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の量比を見積もった。このとき T2 サイト占有イオンを  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 、また、M サイト占有イオンを  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ti}$  と固定すると、 $\text{T2}+\text{M}=5.00$  となるような  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  値を得ることができなかった。このため、T2 と M とを区別せずに T2 と M の合計が 5.00 となるように計算を行った結果、12 分析値すべてにおいて



$T2+M=5.00$  を満足するような  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  値を求めることができた。このようにして求めた  $Fe^{2+}$  と  $Fe^{3+}$  値をもとに、青色大隅石と褐色大隅石の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}+Fe^{3+}$  を比較すると、前者では  $0.00\sim0.24$  の変動を示すのに対し、後者では  $0.07\sim0.70$  の変動を示し、後者の 7 分析点中の 4 分析点で  $0.50$  を超えている。また、 $Fe^{2+}+Fe^{3+}/Mg+Fe^{2+}+Fe^{3+}+Mn$  では、前者が  $0.36\sim0.40$ 、後者が  $0.39\sim0.45$  と、後者における増加が認められる。

他方、T1 サイト中の Si、Al の量も分析点により変動が見られるが、青色、褐色のものの平均組成を比較すると、両者とも同じである。

## V. 赤城火山産の 2 種類の大隅石

本産地では同一岩石中に色を異にする 2 種類の大隅石がみられる。両者が同一薄片内に近接して産出することも多い。偏光顕微鏡観察では、褐色大隅石にはその周縁部等からの変質が見られる (第 2 図<d>)。青色、褐色大隅石とも近接して存在し、褐色大隅石中には青色大隅石に近い組成を示す部分もあることを考えると、初生的に青色大隅石として形成したものが、その後の環境変化で褐色大隅石へと変質していったものと思われる。同一岩石でも場所による緻密さの相違により、環境変化の影響の受け方も異なつたと考えられる。褐色大隅石に自形ないし半自形結晶が多く見られることは、それらが形成時期の末期に溶岩の比較的空隙性の高い部分に形成されたため、その後の火山活動に伴う火山ガス等の影響を受けやすかった結果であろう。また、オパサイト化を被った角閃石周辺の完晶質石基部中に変質がまったく認められない青色大隅石がみられることがある。これは角閃石のオパサイト化の時期と大隅石の変質の時期とが異なることを示している。

本産地の大隅石はその変質に伴い、青色から褐色への色変化に加え、干渉色も高くなっていく。また、青色のものと褐色のものと化学組成を比較すると、後者で Mg が減少し、Fe の増加と  $Fe^{3+}/Fe^{2+}+Fe^{3+}$  の増大が見られるほか、K の減少も認められる (第 1 表)。本産地の青色大隅石における C サイト

中の合計原子数は  $0.75\sim0.79$  であり、他産地のものと比べるとかなり低いことになるが、褐色大隅石ではこの値はさらに低く、中には C サイトの原子数の合計が  $0.22$  という分析点も見られる。この一点を除いても、褐色大隅石の C サイトの原子数は  $0.45\sim0.56$  であり、C サイトのほぼ半分が空席であることになる。この点は本産地大隅石の大きな特徴である。C サイトの原子数がこのように低いものはわずかに Eifel 産の大隅石の一部に  $0.55$  という値が見られ (Schreyer et al., 1983)、また、国内では利尻産のものに  $0.67$  の値が報告されている (小林, 1978) のみである。これらと比較しても、本産地褐色大隅石の値は異常に低いことになる。また、化学分析値より構造式を求める際、両サイト占有陽イオンの合計は  $5.00$  と化学量論的値になるにもかかわらず、T2 および M サイト占有陽イオン種を固定すると、化学量論的な構造式が得られなかった。このことは T2 または M サイトを占有するとされる陽イオンの中には両サイトを占有するものが存在することを示している。Mg、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  および Al などがそのようなイオンである可能性が高い。T2 サイト中の  $Fe^{2+}$  の存在は Hesse and Seifert (1982) により報告されている。Armbruster and Oberhänsli (1988) も T2 および M サイト中における Al、Mg の存在について論じている。しかし、M サイト中の  $Fe^{3+}$  についての議論はなされていない。本産地の大隅石、特に褐色大隅石については、それらの C サイトにおける原子数の減少に対する電荷の補償は 3 価のイオン (特に  $Fe^{3+}$ ) の増加によってなされていると考えざるをえず、そして、本産地の大隅石の単位格子体積の減少はこの結果を反映したと考えられるのではなかろうか。T1 サイトにおける Si 不足分補充後の残存 Al 値の平均は青色大隅石の  $2.78$  に対し褐色大隅石も  $2.75$  とさほどの差異はなく、また、Mn においても両者に違いはない。これらのことに加え、後者における Mg、K の減少を考え合わせると、M サイト中の  $Fe^{3+}$  の存在が十分に予想されるであろう。

第 1 表に見られる褐色大隅石における大きな組成変動は、偏光顕微鏡観察でも明らかなように、結晶内での場所による変質程度の差異を反映していると

考えられる。高酸素分圧下で形成されたとされる大隅石が火山放出物中から報告されている (Parodi et al., 1989)。その大隅石の格子定数は本産地の青色大隅石と類似するが、化学組成はかなり異なり、本産地のものよりも Na、K、Mg に富み、Fe に乏しい。しかし、そこでは大隅石と赤鉄鉱および擬板チタン石との共生が確認されている。本産地の含大隅石岩石中の一部に擬板チタン石および赤鉄鉱化した不透明鉱物が存在することは、褐色大隅石形成の変質作用が高温酸化作用であることを示すと考えられる。一部の斜方輝石にみられる変質が斜方輝石を大気中で 1,000°C 近くまで加熱したときのそれに類似していることも、この考えを支持している。

これまでのところ、小沼火山のみならず、赤城火山全体を見ても、大隅石含有岩石は一地点で見出されているのみである。本産地の大隅石が微量かつ微細結晶であることがその存在確認を難しくしているのかもしれない。しかし、色に特徴のある鉱物であることを考えると、本報告の褐色大隅石のように変質により変色することもあるが、この点も考慮しつつ、再度、小沼火山を中心に再調査することで新たな発見も十分に期待できる。それにより本地域の大隅石の成因とその火山学的意味付けが一層明確になるはずである。また、本岩石中の不透明鉱物の多様性を指摘した報告もこれまでのところ目にしていない。火山活動におけるマグマ混合の議論にも不透明鉱物の視点からの検討も必要と考える。

**謝辞：**本報告は、かつて、群馬大学教育学部地学教室における卒業研究に関連して行った調査研究に、その後の調査研究の結果を合わせてまとめたものである。野外調査、研究試料の採取、一部の岩石薄片作成等において、当時の卒業研究に携った上星陽子氏および角田真紀子氏に厚くお礼を申しあげる。本研究における大隅石等の化学分析は横浜国立大学大学院環境情報研究院（当時、教育学部）に設置された JEOL 製 EPMA 733 Super Probe を用いて行った。

## 引用文献

- 青木謙一郎 (1954) 大隅石 (Osumilite) の新産出. 岩鉱, **38**, 80
- Armbruster, T. and Oberhänsli, R. (1988) Crystal chemistry of double-ring silicates: Structural, chemical, and optical variation in osumilites. *Amer. Mineral.*, **73**, 585-594
- Goldman, D.S. and Rossman, G.R. (1978) The site distribution of iron and anomalous biaxiality in osumilite. *Amer. Mineral.*, **63**, 490-498
- Hesse, K.-F. and Seifert, F. (1982) Site occupancy refinement of osumilite. *Zeit. Krist.*, **160**, 179-186
- Ito, T., Morimoto, N. and Sadanaga, R. (1952) The crystal structure of milarite. *Acta Cryst.*, **5**, 209-213
- 小林哲夫 (1978) 北海道利尻島および鹿児島県隼人町産大隅石について. 鹿児島大学理学部紀要 (地学・生物学), No.11, 61-69
- 古賀修一郎 (1981) 群馬県赤城火山長七郎溶岩中の大隅石について. 鉱物雑, **15**, 10-17
- Komatsu, M. and Fukumoto, T. (1996) New occurrence of osumilite in thermally metamorphosed pelitic xenoliths in hornblende andesite from Amatakiyama, southwest Japan. [瀬戸内区における中新世の地殻深部高温異常帯形成過程の研究] (平成 5-7 年度 No.0540202), 31-51
- Kurokawa, K., Konishi, H. and Fujiwara, Y. (1990) Finding of osumilite and andalusite from the Pliocene subaqueous ash layer in Niigata Prefecture, Central Japan. 岩鉱, **85**, 495-501
- 松原 聰・千葉とき子・百瀬 貢 (1985) 神津島赤崎の Osumilite-(Mg) と母岩の鉱物組成. 三鉱学会講演要旨集, **57**
- 松本徂夫・田島俊彦・石田清隆 (1994) 大隅石の新産地 一熊本県阿蘇郡一宮坂梨一. 日本地質学会西日本支部会報, No.106, p10
- 三浦裕行 (2003) CellCalc: Windows 上の格子定数計算プログラム. 日本結晶学会誌, **45**(2), 145-147
- Miyachi, S. and Miyachi, M. (1978) New occurrence of a magnesian "osumilite" from Iriki, Kagoshima Prefecture, Japan. *Rep. Earth Sci. Dep. Gen. Educ., Kyushu Univ.*, **20**, 1-8
- Miyashiro, A. (1953) Osumilite, a new mineral, and cordierite in volcanic rocks. *Proc. Imp. Acad.*, **29**, 321-323
- Miyashiro, A. (1956) Osumilite, a new silicate mineral and its crystal structure. *Amer. Mineral.*, **41**, 104-116
- 守屋以智雄 (1968) 赤城火山の地形及び地質. 前橋営林局, 65p
- 奥村公男 (1977) 大隅石グループ鉱物の組成変化. 日本地

- 質学会第 84 年学術大会講演要旨, 203
- Olsen, E. and Bunch, T.E. (1970) Compositions of natural osumilites. *Amer. Mineral.*, **55**, 875-879
- Parodi, G.C., Bentura, G.D. and Lorand, J-P. (1989) Mineralogy and petrology of an unusual osumilite+vanadium-rich pseudobrookite assemblage in an ejectum from the Vico Volcanic Complex (Latium, Italy). *Amer. Mineral.*, **74**, 1278-1284
- Schreyer, W., Hentschel, G. and Abraham, K. (1983) Osumilites in der Eifel und die Verwendung dieses Minerals als petrogenetisches Indikator. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, **31**, 215-234
- 横溝宏佳・宮地貞憲 (1978) 万年山溶岩中の大隅石の化学組成. *岩鉱*, **73**, 180-182
- 吉川和男・有馬 真 (1990) 赤城火山産の二種類の大隅石について. *日本鉱物学会 1990 年年会講演要旨集*, **94**
- 吉川和男・大場孝信 (1999) 群馬県中之条町に分布する関東ローム層中の苦土大隅石. *群馬大学教育学部紀要、自然科学編*, **47**, 103-112